

ABSTRACT
JP 63-24149

***** PATENT GROUP *****

-15- (WPAT)

ACCESSION NUMBER 88-068546/10

SECONDARY ACCESSION C88-031064

XRPX N88-051728

TITLE Sensor element for ammonia or amine - includes electrically conductive polymer film of poly-para-phenylene (vinylene)

DERWENT CLASSES A89 E19 J04 S03 E35 R16

ADDED WORDS VINYLENE

PATENT ASSIGNEE (YOSH/) YOSHINO K

NUMBER OF PATENTS 1

PATENT FAMILY J63024149-A 88.02.01 (8810) JP

PRIORITY 86.03.12 86JP-055624 86.05.26 86JP-120595

APPLICATION DETAILS 86.05.26 86JP-120595

ABSTRACT (J63024149)

Sensor element includes an electrically conductive polymer the electrical conductivity of which is increased when kept in contact with ammonia or amine. The electrically conductive polymer is a film. The electrically conductive polymer is polyparaphenylene or polyparaphenylene vinylene.

Specifically the electrically conductive polymer e.g. polyparaphenylene or polyparaphenylene vinylene is obtd. by electrolytic oxidn. polymerisation of polymerisable monomer e.g. benzene, biphenyl, etc. the polyparaphenylene and polyphenylenevinylene includes the deriv. having a substd. gp. on an aromatic ring. The film of electrically conductive polymer of specific thickness is obtd. by adjusting the power supplying quantity and the power supplying time.

USE/ADVANTAGE - Ammonia or amine is easily detected so that the measurement of ammonia or amine is easily performed. (6pp Dwg.No.0/8)

AP

⑪ Int. Cl.

G 01 N 27/12
27/06

識別記号

庁内整理番号

C-6843-2G
A-6843-2G

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 センサ素子

⑮ 特 願 昭61-120595

⑯ 出 願 昭61(1986)5月26日

優先権主張 ⑰ 昭61(1986)3月12日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭61-55624

⑳ 発 明 者 吉 野 勝 美 大阪府岸和田市尾生町166-3

㉑ 出 願 人 吉 野 勝 美 大阪府岸和田市尾生町166-3

明 細 書

1. 発明の名称

センサ素子

2. 特許請求の範囲

(1) アンモニア又はアミンに接触したときに導電率が上昇する導電性重合体をアンモニア又はアミンの検知手段として含むことを特徴とするアンモニア又はアミンのためのセンサ素子。

(2) 導電性重合体がフィルム状であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のセンサ素子。

(3) 導電性重合体がポリパラフェニレンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載のセンサ素子。

(4) 導電性重合体がポリパラフェニレンビニレンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載のセンサ素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はアンモニア又はアミンのためのセンサ素子に関し、詳しくは、ある種の導電性重合体が

アンモニア又はアミンに接触したときに導電率が上昇することを利用した気体若しくは液体状のアンモニア又はアミンを感知するためのセンサ素子に関する。

(従来技術)

近年、産業界においてのみならず、日常生活においても、各種の物質の存在を感知するためのセンサの必用性及び重要性が一層増しつつある。しかし、従来、知られており、或いは実用化されている種々のセンサは、その性能や軽量性、取扱い性において尚、十分に満足できるものではない。特に、種々の気体を感知するためのセンサには、従来、満足すべき性能を備えたものがない。例えば、アンモニアを感知するためのセンサとしては、従来、半透膜を利用して電気化学的に感知するセンサが知られているが、構造が複雑であるうえに、その保守管理も必ずしも容易ではない。従って、従来、小型、高性能で取扱いが容易であり、更に、低廉であるセンサ、特に、気体センサが強く要望されている。

他方、近年、発達した共役系を有する高分子導電性重合体が種々知られるに至っており、多岐にわたる用途への応用開発が鋭意進められており、潜在的にセンサ素子への応用も提案されている。

例えば、ポリアセチレンについては、アンモニアに接触した場合、その導電率が低下することが既に知られているが (I. B. Goldberg et al., J. Chem. Phys., 70, 1132 (1979))、しかし、ポリアセチレンの場合は、元来、その電気抵抗が著しく高いので、アンモニアとの接触をポリアセチレンの電気抵抗の増大として感知することは、測定感度を著しく高める必要があるので、実用的なセンサ素子としては用いるに適さない。

しかし、本発明者は、ある種の導電性重合体の研究の過程において、これら導電性重合体がアンモニアやアミン類に接触した場合に、その導電率が著しく高まり、従つて、導電率の上昇としてアンモニアやアミン類の存在を感知し得ることを見出して、本発明に至つたものである。

(発明の目的)

例えば、 LiAsF_6 や CuCl_2 と共にニトロベンゼン等のような適宜の有機溶剤に溶解させ、これを電解液とし、この電解液中に一對の電極を必要に応じて参照電極と共に挿入し、電極間に電圧を印加することによつて、電極上に導電性重合体としてのポリバラフエニレンのフィルムを得ることができる。

尚、本発明においては、例えば、上記したポリバラフエニレン及びポリバラフエニレンビニレンには、それぞれ芳香環上に置換基を有するような誘導体をも含むものとする。

上記したような対応する重合性単量体の電解酸化重合法によつて、導電性重合体を得るときは、重合に際して、通電量と通電時間とを調整することによつて、導電性重合体の任意の厚さのフィルムを得ることができる (Satoh, Kaneto, Yoshino, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1629 (1985) や Satoh, Uezaki, Kaneto, Yoshino, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 11 (1986))。本発明においては、このような電解酸化重合による導電性重合体、特

従つて、本発明は、導電性高分子重合体の導電率の上昇を利用するアンモニアやアミンのためのセンサ素子を提供することを目的とする。

(発明の構成)

本発明によるアンモニア及びアミンのためのセンサ素子は、アンモニア又はアミンに接触したときに導電率が上昇する導電性重合体を検知手段として含むことを特徴とする。

本発明においてアンモニア又はアミンの検知手段としての導電性重合体は、アンモニア又はアミンに接触したときに導電率が上昇する導電性重合体であれば、特に限定されるものではないが、例えば、導電性ポリバラフエニレン及びポリバラフエニレンビニレンが好適である。これら導電性重合体は、既に知られており、例えば、ポリバラフエニレンは、ベンゼン又はビフェニルのような対応する重合性単量体を電解酸化重合することによつて得ることができる (金藤、吉野、「機械材料」第4巻第4号第8頁 (1984))。一例を挙げれば、例えば、ベンゼンやビフェニルを適宜の電解質、

に、ポリバラフエニレン及びポリバラフエニレンビニレンのフィルムを好ましく用いることができる。

以下に図面に基づいて、本発明によるセンサ素子を説明する。

第1図は、本発明によるセンサ素子の基本的な構造を示し、前記したような導電性重合体フィルム1の表面上に適宜の間隔2をおいて一對の電極3及び3'を配設し、この電極を例えば電流計4及び電源Pに接続して、センサ素子が構成されている。尚、上記電極の形態は何ら限定されるものではなく、例えば、第2図に斜線域で示すように、導電性重合体フィルム1の表面上に櫛状に電極5及び5'を配設することもある。第1図及び第2図に示すような電極は、二端子電極と呼ばれている。

第3図に示す電極は4端子電極と呼ばれており、導電性重合体1の表面上に2対の電極を配設し、両端の電極6及び6'間に電流を通電し、中央の電極対7及び7'間に生じる電圧を検知すること

によつて、センサとして機能させる。勿論、電極数は上記に限定されず、任意数とすることができる。

第4図は、本発明による更に別のセンサ素子の実施例を示し、導電性重合体1の裏面両面に電極8及び8'が形成されている。

本発明のセンサ素子は、導電性重合体がアンモニア又はアミン、例えば、エチルアミンやジエチルアミンに接触した場合、その導電率が著しく増大することを利用して、それらの存在を感知する。従つて、本発明のセンサ素子によれば、前述したように、電気抵抗の増大を検知するセンサ素子と異なり、測定が容易であり、且つ、感度も高い。

また、本発明のセンサ素子にその感度上昇を目的として、必要に応じて、適宜の回路を付設してもよい。例えば、本発明のセンサ素子を適宜の半導体素子と複合化して、センサとしての性能の向上を図ることができる。

(発明の効果)

以上のように、本発明によれば、センサ素子は、

アンモニアやアミンの検知手段として、気体又は液体のアンモニアやアミンに接触すれば、その導電率が著しく増大する導電性重合体を含むので、容易にそれらの存在を感知することができるうえに、測定が容易であり、且つ、感度も高い。上記のような導電性重合体としては、例えば、導電性ポリパラフエニレン及びポリパラフエニレンビニレンが好適に用いられる。

以下に実施例によつて本発明によるセンサ素子を説明する。

(実施例)

実施例1

文献記載の電気化学的方法 (M. Satoh, M. Tabata, K. Kaneto, K. Yoshino, Polymer Communications, 26, 356 (1985)) に従つて、厚さ $10\ \mu\text{m}$ のポリパラフエニレンフィルムを調製し、これを幅 $5\ \text{mm}$ 、長さ $8\ \text{mm}$ に裁断した。第1図に示したように、その中央部に幅方向に $1\ \text{mm}$ 幅の帯状の間隔を残して、フィルムの表面に金を蒸着し、二端子電極を形成して、本発明によるセンサ素子と

した。

このセンサ素子を密閉容器中に置いて、上記電極間に電圧を印加すると共に、室温でアンモニアガス ($460\ \text{mmHg}$) を容器中に導入し、放置して、その導電率の変化を測定した。結果を第5図に示すように、フィルムの導電率は時間と共に著しく上昇し、約3分後には一定となるので、応答速度も比較的速い。

次に、容器内を $10^{-4}\ \text{mmHg}$ 以下に減圧したときの導電率の変化を第6図に示す。導電率は時間と共に減少し、2~3分後には当初の導電率にまで回復していることが認められる。従つて、本発明によるセンサ素子は可逆的な使用が可能である。

実施例2

実施例1と同じセンサ素子を室温にて種々の圧力のアンモニアガス雰囲気において、その導電率の変化を測定した。結果を第7図に示すように、本発明のセンサによれば、アンモニアガス濃度の増大と共に導電率が上昇することが理解される。

実施例3

実施例1と同じセンサ素子を室温にて種々の圧力のトリエチルアミンガス雰囲気において、その導電率の変化を測定した結果を第8図に示す。

本発明のセンサによれば、トリエチルアミンの感知にも有効であることが理解される。

実施例4

実施例1と同じセンサ素子を室温にて種々の圧力のジエチルアミンガス雰囲気において、その導電率の変化を測定した結果を第9図に示す。

本発明のセンサによれば、ジエチルアミンの感知にも有効であることが理解される。

実施例5

実施例1と同じセンサ素子を室温にて液体状のジエチルアミンに浸漬した。フィルムの導電率は、浸漬前は $10^{-12}\ \text{S/cm}$ であつたが、浸漬後は $10^{-8}\ \text{S/cm}$ であつた。従つて、本発明によるセンサは、液状ジエチルアミンの感知にも有効であることが理解される。

実施例6

文献記載の化学的方法 (I. Murase, T. Ohnishi,

T. Noguchi, M. Hirooka, J. Polymer Communications, 25, 327 (1984)) に従つて、厚さ $20\mu\text{m}$ のポリバラフエニレンビニレンのフィルムを調製し、これを幅 10mm 、長さ 6mm に裁断した。第1図に示すように、その中央部に幅方向に 0.5mm 幅の帯状の間隔を残して、フィルムの表面に金を蒸着し、二端子電極を形成して、本発明によるセンサ素子とした。

実施例1の場合と同様にして、密閉容器中でこのセンサ素子の有する電極間に電圧を印加すると共に、種々の圧力のアンモニアガスに接触させ、電極間の導電率を測定した。センサ素子の導電率とアンモニアガス圧力との関係を第10図に示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明によるセンサ素子の基本的な一例を示す斜視図、第2図及び第3図は、本発明によるセンサ素子の別の実施例を示す平面図、第4図は、本発明によるセンサ素子の更に別の実施例を示す断面図である。

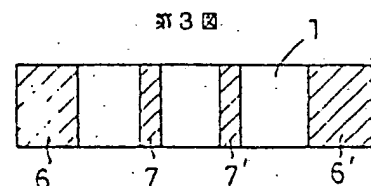
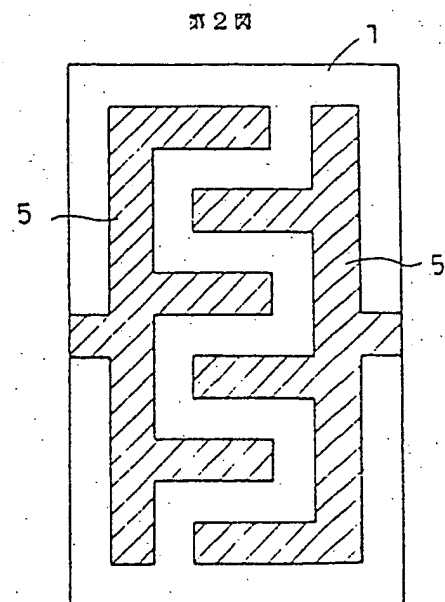
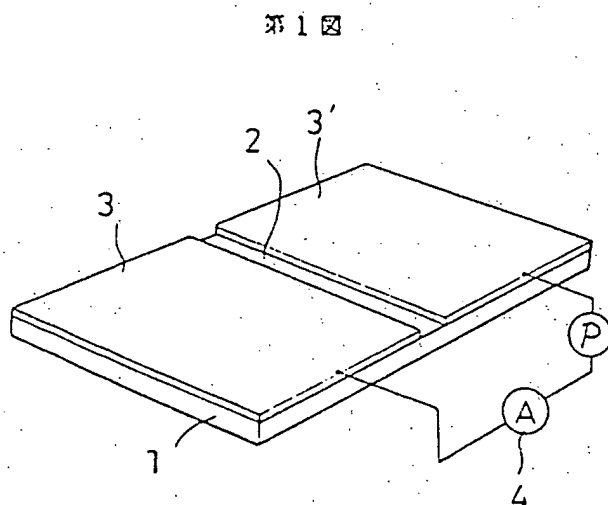
第5図は、ポリバラフエニレンフィルムを用い

る本発明によるセンサ素子をアンモニアガス中に置いたときの導電率の変化を示すグラフ、第6図は、次いで、減圧したときの導電率の変化を示すグラフ、第7図は、室温におけるアンモニアガス圧力とポリバラフエニレンフィルムの導電率との関係を示すグラフ、第8図は、室温におけるトリエチルアミンガス圧力とポリバラフエニレンフィルムの導電率との関係を示すグラフ、第9図は、室温におけるジエチルアミンガス圧力とポリバラフエニレンフィルムの導電率との関係を示すグラフである。

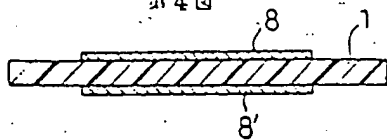
第10図は、ポリバラフエニレンビニレンフィルムを用いる本発明によるセンサ素子をアンモニアガス中に置いたときの導電率の変化を示すグラフである。

1…導電性高分子重合体フィルム、2…間隔、3、6、6、7及び8…電極。

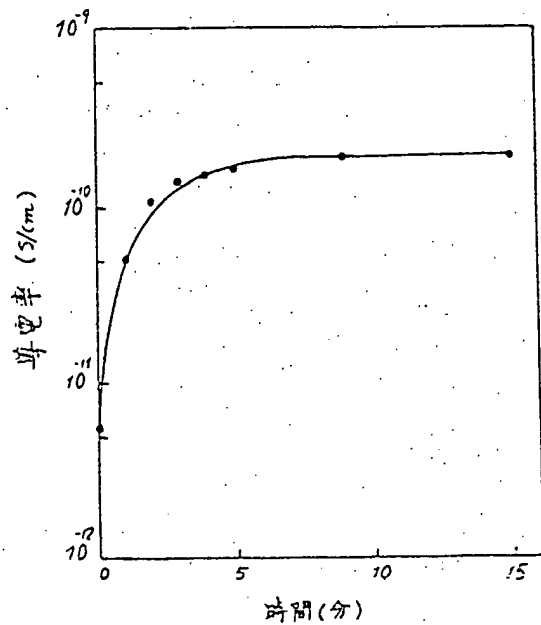
特許出願人 吉 野 勝 美



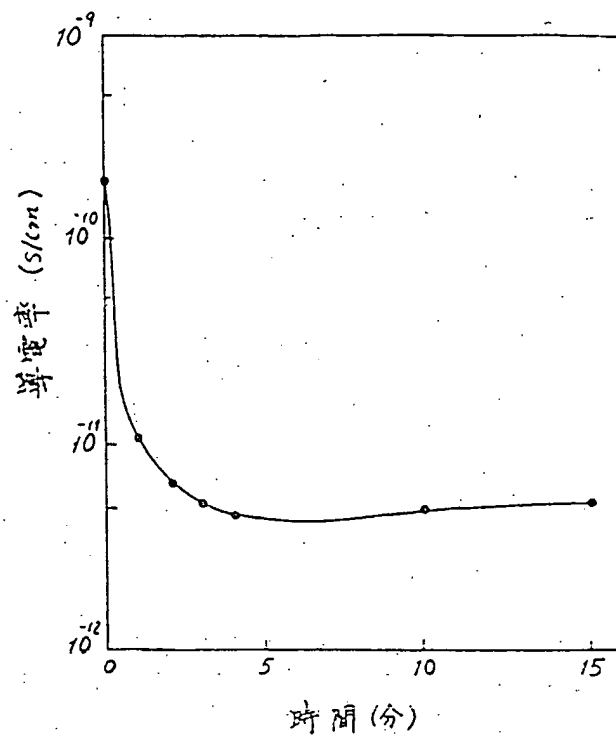
第4図



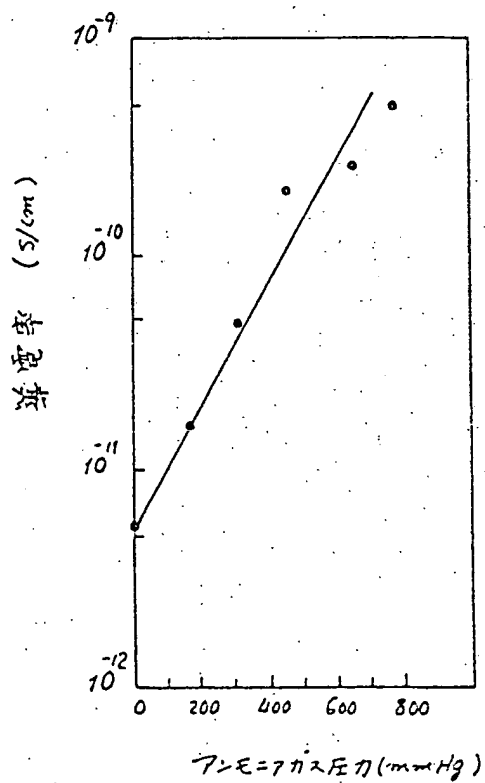
第5図



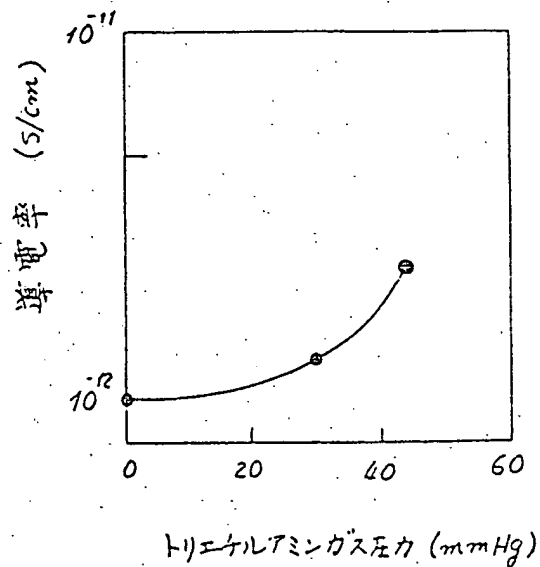
第6図



第7図



第8図



第 10 図

